

Docket No.: SGL 99/5 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : UDO GRUBER ET AL.
Filed : Concurrently herewith
Title : FIBER-BUNDLE-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL
HAVING A CERAMIC MATRIX, METHOD FOR
MANUFACTURING A COMPOSITE MATERIAL AND METHOD
FOR MANUFACTURING ELEMENTS FORMED OF A
COMPOSITE MATERIAL

#4
Priority Paper
D.R.
02-14-001

CLAIM FOR PRIORITY

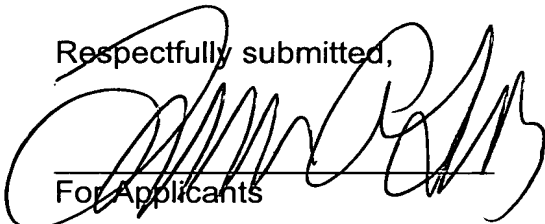
Hon. Commissioner of Patents and Trademarks,
Washington, D.C. 20231

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119,
based upon the German Patent Application 199 44 345.9 filed September 16, 1999.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted
herewith.

Respectfully submitted,


For Applicants

LAURENCE A. GREENBERG
REG. NO. 29,308

Date: September 18, 2000

Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100
Fax: (954) 925-1101

/kc



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 44 345.9

Anmeldetag: 16. September 1999

Anmelder/Inhaber: SGL TECHNIK GmbH,
Meitingen/DE

Bezeichnung: Mit Fasern und/oder Faserbündeln verstärkter
Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix

IPC: C 04 B 35/71

Bemerkung: Die nachgereichten Seiten 11 und 12 der
Patentansprüche sind am 17. September 1999
eingegangen.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 02. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzier

Mit Fasern und/oder Faserbündeln verstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen mit Fasern und/oder Faserbündeln verstärkten Verbundwerkstoff mit einer keramischen Matrix sowie Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung.

Mit hochtemperaturbeständigen Fasern und/oder Faserbündeln verstärkte Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix sind seit etwa 10 Jahren bekannt und werden in vielen Anwendungsfällen eingesetzt, wo extrem hohe Anforderungen an einen Werkstoff gestellt werden, wie hohe Temperaturbeständigkeit und gleichzeitige Festigkeit und Duktilität.

Das Maß, in dem die mit Fasern und/oder Faserbündeln verstärkten Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix, im folgenden kurz CMC-Verbundwerkstoffe genannt, im Bereich der Anwendungen mit hohen Temperaturanforderungen eingesetzt werden können, hängt nicht zuletzt von der Struktur der Matrix der Verbundwerkstoffe ab. Solange die Matrix der Verbundwerkstoffe aus verschiedenen Phasen zusammengesetzt ist, kann die Matrixstruktur an der Oberfläche der CMC- Verbundwerkstoffe durch ein Herauslösen einer Matrixphase, die bei niedrigeren Temperaturen schmilzt und durch chemische Prozesse wie Oxidation angegriffen werden kann, geschädigt werden, wodurch die

Einsatzzeit der CMC-Verbundwerkstoffe heutzutage begrenzt ist. Diese Probleme werden umso größer, wenn ein CMC-Werkstoff zusätzlich einem mechanischen Verschleiß ausgesetzt ist. Hierbei werden immer neue schon bei
5 niedrigeren Temperaturen angreifbare Kristallite der Matrix freigesetzt, die sehr schnell abgebaut werden. Außerdem bieten die durch die herausgelösten Kristallite entstandenen Lücken im Matrixverbund eine Möglichkeit zu einem erhöhten mechanischen Angriff. Weiterhin spielt bei
10 einer mechanischen Beanspruchung von CMC-Werkstoffen auch die Struktur der Matrix in bezug auf Risse eine Rolle, da bei einer Matrix mit Rissen auch auf mechanischem Wege wesentlich leichter Matrixbestandteile aus dem Verbundwerkstoff herausgerissen werden können.

15

Anwendungsgebiete von CMC-Verbundwerkstoffen, bei denen die mechanische Beanspruchung eine wesentliche Rolle spielt, sind zum Beispiel die Anwendung von CMC-Elementen als Gleitlagerkomponenten und Reibbeläge, wie Bremsscheiben und
20 Bremsbeläge. Zunächst wurden im Bereich der Reibbeläge vor allem mit Kohlenstofffasern verstärkte Verbundwerkstoffe mit Kohlenstoffmatrix, sogenannte CFC-Verbundwerkstoffe, eingesetzt. Diese wiesen jedoch den Nachteil einer nur unzureichenden Temperaturbeständigkeit des Werkstoffs gegen
25 einen Oxidationsangriff auf. Daher ist man inzwischen bemüht, die Kohlenstoffmatrix des Verbundwerkstoffs durch eine oxidationsbeständigere Matrix zu ersetzen. Hierbei wird vor allem mit der gegen Oxidation bei wesentlich höheren Temperaturen (1500 °C) beständigen SiC-Matrix mit

und ohne zusätzlicher Oberflächenschutzschicht gearbeitet, so daß heute vor allem der Einsatz von mit Kohlenstoffasern verstärkten Verbundwerkstoffen mit SiC-Matrix, im weiteren C/SiC-Verbundwerkstoffe genannt, für Reibbeläge wie Brems-
5 scheiben und Bremsbeläge vorgesehen ist.

Es gibt inzwischen eine Reihe von Verfahren, C/SiC-Verbundwerkstoffe herzustellen, insbesondere auch mit der Absicht, sie als Komponenten von Bremssystemen einzusetzen.
10 So werden in DE 197 10 105 und DE 197 11 829 Verfahren zur Herstellung von C/SiC-Verbundwerkstoffen beschrieben, bei denen mit mindestens einer Kohlenstoffschicht bzw. mit einer verfestigten Bindemittelschicht versehene Faserbündel mit kohlenstoffhaltigen Bindern mit oder ohne weitere
15 Füllstoffe vermischt werden, danach die Mischungen verpreßt und ausgehärtet werden, bevor sie carbonisiert, evtl. graphitiert und abschließend mit flüssigem Silicium infiltriert werden.

20 Ein abgewandeltes Verfahren zur Herstellung von C/SiC-Verbundwerkstoffen wird in DE 197 49 462 beschrieben. Hier wird eine Gewebeforform aus Kohlenstoffasern zunächst mit einem Harz infiltriert und anschließend ausgehärtet. Der so entstandene Grünkörper wird dann wie bei den anderen
25 Verfahren bereits beschrieben carbonisiert und mit flüssigem Silicium infiltriert.

Alle bisher nach den obigen Verfahren hergestellten C/SiC-Verbundwerkstoffe weisen eine inhomogene Struktur der

Matrix auf, die im Falle der Verfahren nach DE 197 10 105 und DE 197 11 829 sich zum einen dahingehend äußert, daß die Matrix große Risse aufweist, die zwischen den einzelnen Fasern und/oder Faserbündeln des Verbundwerkstoffes

5 verlaufen. Ursache hierfür sind die deutlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kohlenstofffasern und des gebildeten SiC der Matrix, wodurch sich beim Abkühlen der silicierten Proben Verspannungen in der Matrix bilden, die in den Rissen relaxieren (Werkstoffwoche
10 '98, Band VII, S. 551). Außerdem weist die Matrix auch Phasen von reinem Kohlenstoff und/oder Silicium auf und damit keine homogene Zusammensetzung der Matrix. Die Kohlenstoffbereiche oxidieren bei höherer Temperaturbeanspruchung, d.h. Brennen aus dem Verbundwerkstoff aus,
15 und die Siliciumbereiche schmelzen bereits bei einer Temperatur von ca. 1400 °C. Damit ist es mit diesen Verfahren bisher nicht gelungen, eine Matrixstruktur der C/SiC-Verbundwerkstoffe zu erreichen, die geeignet ist, dauerhaften Temperaturbelastungen bei hohen Temperaturen
20 standzuhalten, insbesondere nicht bei zusätzlicher mechanischer Belastung.

Auch nach dem Verfahren DE 197 49 462 hergestellte C/SiC-Verbundwerkstoffe weisen keine homogene Matrix auf. Bei
25 diesem Herstellungsverfahren werden bewußt in der Matrix bereits während des Carbonisierungsprozesses große Risse erzeugt. Diese werden dann beim abschließenden Silicieren mit flüssigem Silicium gefüllt, das mit der Kohlenstoffmatrix zu SiC reagiert. Es bleiben jedoch nicht durch-

reagierte Kohlenstoffbereiche in der Matrix und die Struktur der Risse in der Matrix erhalten.

Mit diesen üblicherweise angewandten Verfahren zur Herstellung von C/SiC-Verbundwerkstoffen ist es also bisher nicht möglich einen C/SiC-Verbundwerkstoff herzustellen, der einen möglichst geringen Anteil der Silicium- und Kohlenstoffphase aufweist und möglichst keine Rißstruktur ohne eine Rißstruktur, die sich bei mechanischer Beanspruchung nicht negativ auswirkt. Erreicht werden kann ein C/SiC-Verbundwerkstoff mit einem möglichst geringen Anteil an der Silicium- und Kohlenstoffphase jedoch mit einem anderen Verfahren. Bei diesem Verfahren gemäß DE 197 36 560 wird Siliciumcarbidpulver, das einen Feinkornanteil mit einer mittleren Korngröße von höchstens 2 µm und einen Grobkornanteil mit einer mittleren Korngröße zwischen 1,5 µm und 30 µm aufweist, mit den Verstärkungsfasern gemischt, dann verformt und anschließend gesintert. Da hierbei ein offenporiger C/SiC-Verbundwerkstoffkörper entsteht, ist dieser anschließend mit einer carbonisierbaren Substanz zu infiltrieren, danach zu carbonisieren und abschließend wie üblich mit flüssigem Silicium zu infiltrieren und silicieren. Dieses Herstellungsverfahren führt zwar zum Ziel einer verbesserten Matrix, besitzt aber gegenüber den anderen Verfahren den Nachteil, noch nach der ersten Bildung einer SiC-Matrix einen weiteren Infiltrationsschritt mit einem kohlenstoffspendenden Material und anschließender Silicierung zu benötigen, wodurch eine wirtschaftliche Produktion von C/SiC-Verbundwerkstoffen

durch das Verfahren nicht mehr gegeben ist. Außerdem wird das Problem der Rißstruktur mit diesem Verfahren nicht gelöst.

- 5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, faser- und/oder faserbündelverstärkte Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix zur Verfügung zu stellen, die eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Matrix mit
- 10 möglichst homogener Phasenzusammensetzung und höchstens noch feinen Rißstruktur besitzen sollen und nach den bisher bereits verwandten Verfahren hergestellt werden können.

Die obige Aufgabe wird durch den kennzeichnenden Teil der Patentansprüche 1 und 28 gelöst.

15

Der erfindungsgemäß faser- und/oder faserbündelverstärkte Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix ist dadurch gekennzeichnet, daß er Fasern und/oder Faserbündel

20 beinhaltet, die aus zwei verschiedenen Anteilen bestehen, die eine unterschiedliche mittlere Faserlänge aufweisen, wobei diese beiden Faseranteile in der Gesamtfaserverteilung der Masse der Fasern und/oder Faserbündel des Verbundwerkstoffs bezüglich der Faserlänge durch ein Minimum der Faserverteilung getrennt werden.

25

Damit beinhaltet der CMC-Verbundwerkstoff zum einen einen Anteil an Fasern und/oder Faserbündel, die eine mindestens im Mittel eine signifikant größere Faserlänge aufweisen als die des anderen Faseranteils. Im folgenden soll im Rahmen

dieser Anmeldung einschließlich der Patentansprüche unter dem Begriff Fasern sowohl Fasern als auch Faserbündel zu verstehen sein.

- 5 Die Wirkung der Fasern des Faseranteils mit der größeren Faserlänge in der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffen entspricht der verstärkenden und duktilisierenden Wirkung von Fasern in CMC-Werkstoffen, wie sie bereits gemäß dem Stand der Technik bei CMC-Werkstoffen bekannt ist. Der
- 10 Faseranteil wird deshalb im folgenden als Verstärkungs-faseranteil bezeichnet.

- Die Wirkung des zweiten Faseranteils, der sich von dem Verstärkungsfaseranteil mindestens durch eine wesentlich
- 15 geringere mittlere Faserlänge unterscheidet, war jedoch überraschend. Anders als beim Verstärkungsfaseranteil wirkt dieser Anteil nicht nur verstärkend im herkömmlichen Sinn des Standes der Technik. Vielmehr nimmt dieser Faseranteil mit geringerer mittlerer Faserlänge, im folgenden Matrix-
- 20 faseranteil genannt, auch Einfluß auf die Struktur des CMC-Verbundwerkstoffs, indem er zu einer homogenen Matrixstruktur führt, die sich durch weniger und kleinere Risse in der Matrix und eine gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Stoffkomponenten der Matrix auszeichnet, so daß
- 25 andere Phasen als die beabsichtigte in der Matrixzusammensetzung nur noch in sehr geringem Umfang auftreten.

Durch die wesentlich geringere Länge und zumeist auch geringere Dicke und Höhe der Fasern des Matrixfaseranteils

gegenüber der Länge und den übrigen Abmessungen des Verstärkungsfaseranteils können sich die Matrixfasern frei im Gefüge der Verstärkungsfasern anordnen und insbesondere den Raum zwischen den Verstärkungsfasern gut ausfüllen. Dies

5 resultiert in einer gesteigerten Dichte der erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe und in einer Matrixstruktur, die wesentlich homogener wird, da ein wesentlich feineres Porensystem das Fasergerüst der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe vor dem Silicieren durchzieht als bisher aus dem

10 Stand der Technik bekannt. Weiterhin beeinflussen die geometrisch kleineren Matrixfasern auch die Rißbildung in der Matrix, da die Anbindung der Matrix an die Matrixfasern nicht zu den gleichen Verspannungen in der Matrix führen als bei den Verstärkungsfasern. Zwar liegt in beiden Fällen

15 ein unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen Matrix und Fasern vor, bei den Matrixfasern bildet sich jedoch bei einer Temperaturänderung des Systems Faser/Matrix auch in den Matrixfasern eine Verspannung aus, was bei den großen starren Verstärkungsfasern nicht

20 erfolgt. Dementsprechend wird in der Matrix durch die eingebrachten Matrixfasern der Spannungsgehalt reduziert, wodurch die Matrix der erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe ein Rißsystem mit weniger und kleineren Rissen aufweist. Verstärkt wird dieser Effekt durch die Tatsache,

25 daß beim Durchreagieren der Matrix mit den Fasern besonders die in ihren Abmessungen kleineren Matrixfasern angegriffen werden, wodurch sie an Substanz verlieren, so daß ihre verminderte Restsubstanz verstärkt Verspannungen aufgrund

der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Fasern und Matrix aufnimmt.

Weiterhin betrifft die Erfindung auch Herstellungsverfahren
5 von fasernerstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix, bei denen zwei verschiedene Anteile an Fasern, ein
Verstärkungsfaseranteil und ein Matrixfaseranteil mit
unterschiedlicher mittlerer Faserlänge im Herstellungs-
10 prozeß als Ausgangsstoffe angewendet werden, wobei die
beiden Faseranteile in der Gesamtfaserverteilung der Masse
der im Herstellungsprozeß eingebrachten Fasern des
Verbundwerkstoffs bezüglich der Faserlänge durch ein
Minimum der Faserverteilung zwischen den mittleren
15 Faserlängen des Matrix- und Verstärkungsfaseranteils
getrennt werden.

Es zeichnet die Erfindung aus, daß die bisher bekannten
Verfahren zur Herstellung von CMC-Verbundwerkstoffen zur
Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe
20 eingesetzt werden können, wenn sie wie oben beschrieben
statt bisher nur einem Faseranteil einen Verstärkungsfaser-
anteil und einen Matrixfaseranteil in die Verbundwerkstoffe
einbringen. Auf diese Weise werden nur durch die
veränderten Rohstoffe die erfindungsgemäßen CMC-Verbund-
25 werkstoffe hergestellt, ohne daß die ansonsten bekannten
Vorteile der bisherigen Herstellungsverfahren ins
Hintertreffen geraten.

Die Fasern, die die erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe beinhalten oder die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von CMC-Verbundwerkstoffen eingesetzt werden, weisen vorteilhafterweise eine Schutzschicht auf, um sie

5 vor einem zu starken Angriff beim Reagieren mit dem Matrixsystem zu schützen, damit sie ihre Verstärkungseigenschaften nicht verlieren. Ein weiterhin verbesserter Schutz der in den erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffen eingebundenen Fasern kann durch mehrere womöglich verschiedene Schutzschichten übereinander erreicht werden. Die bevorzugt benutzten Schutzschichten bestehen aus Kohlenstoff, Graphit, Pyrokohlenstoff, TiC, TiN, SiC, Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Hafniumdiborid, Verbindungen auf der Basis von Si, B, C, N und Mischungen davon. Ein anderer oder
15 zusätzlicher Faserschutz kann dadurch erreicht werden, daß bei der Herstellung eingebrachten Fasern mindestens mit einer Schicht eines pyrolysierbaren Bindemittels beschichtet sind, das verfestigt oder ausgehärtet wurde. Insbesondere können derart beschichtete Fasern auch in den
20 erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren verwendet werden. Die Schutzschicht wird während der Herstellung der erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe pyrolysiert.

Zur Verstärkung der erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe
25 und bei den erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können alle hochtemperaturbeständigen Fasern eingesetzt, insbesondere jedoch Kohlenstofffasern, Graphitfasern, SiC-Fasern, Aluminiumoxidfasern, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ -Fasern, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{B}_2\text{O}_3$ -Fasern, carbonisierte Formen von Cellulose-

fasern, Holzfasern und anderen organischen Fasern, sowie
hochwarmfesten Fasern auf der Basis von Verbindungen, die
Si, C, B, N, Al enthalten, verwendet werden. Ebenso können
statt der Fasern bzw. in den Faserbündeln enthaltenen
5 Fasern auch Nanofasern, Whisker und Nanoröhrchen zur
Verstärkung der CMC-Verbundwerkstoffe und bei deren
Herstellung benutzt werden.

Die keramische Matrix der erfindungsgemäßen CMC-Verbund-
werkstoffe weist bevorzugt mindestens eine Phase von
mindestens einem der Stoffe Kohlenstoff, Silicium, Bor,
Aluminium, Zirkonium, und/oder der Legierungen aus der
Gruppe Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Siliciumoxid,
Bornitrid, Borcarbid, SiBCN, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC, Eisensilicide
15 und anderer Silicide sowie Glaskeramiken auf. Besonders
bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe
eine Matrix aus nahezu nur einem der oben genannten Stoffe
und Legierungen auf und nur sehr wenig Bereiche mit einer
der Hauptphase naheliegenden Verbindung. D.h., daß bei
20 einer Legierung als Matrix nur geringe Anteile der Phasen
der einzelnen Legierungsbestandteile in der Matrix
vorhanden sind. Weiterhin kann die keramische Matrix der
erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe auch Zusätze von
Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium
25 beinhalten.

CMC-Verbundwerkstoffe, die heute schon für technische
Aufgaben hoher Anforderungen eingesetzt werden, beinhalten
bevorzugt Kohlenstoff- und Graphitfasern, da diese in

größtechnischen Maßstäben verfügbar sind. Sie werden zumeist auf der Basis von PAN-Fasern, Pechfasern, Mesophasenpech, Viscosefasern, Phenolfasern, Polyphenylenfasern und Hohlfasern durch Pyrolyse hergestellt. Daher
5 sind auch erfindungsgemäße CMC-Verbundwerkstoffe bevorzugt mit Kohlenstoff- oder Graphitfasern verstärkt, bzw. in den erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren bevorzugt Kohlenstoff- und Graphitfasern zu verwenden.

10 Die erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe zeigen ihre Eigenschaften besonders ausgeprägt als C/SiC-Verbundwerkstoffe, also Werkstoffe, deren keramische Matrix im wesentlichen Phasen von Silicium, Kohlenstoff und Siliciumcarbid beinhaltet.

15

Zur Herstellung der in die erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe eingebrachten Faseranteile sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Eine Möglichkeit besteht darin, frische Fasern mit oder ohne Schutzschicht in einer

20 Schneideanlage auf definierte Längen zurechtzuschneiden. In diesem Fall setzt sich die Längenverteilung der Fasern im Verbundwerkstoff nahezu aus diskreten Längen zusammen, die zusammengestellt werden können. In diesem wie auch in anderen Fällen ist es möglich, den Matrix- und/oder

25 Verstärkungsfaseranteil aus verschiedenen Faseranteilen zusammenzusetzen. Es zeichnet die Erfindung jedoch aus, daß die mittlere Faserlänge beider Anteile deutlich voneinander verschieden ist.

Ein anderer Weg, Fasern für die einzelnen Faseranteil herzustellen besteht darin, daß man einen Verbundwerkstoff, der die für die Herstellung des erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffs benötigten Fasern bereits beinhaltet, durch Brech- und/oder Mahlvorgänge in ein Mahlgut unwandelt, das dann als Bestandteile Fasern aus dem zerstörten Verbundwerkstoff mit verschiedener Länge aufweist. Durch einen Klassiervorgang wie zum Beispiel Sieben kann das Mahlgut, die einzelnen Fasern, dann in einzelne Fraktionen zerlegt werden, die sich in ihren Abmessungen und dabei insbesondere der Faserlänge unterscheiden. Diese so entstandenen Faserfraktionen verschiedener Längenverteilungen können dann als Matrix- und/oder Verstärkungsfaseranteil zur Herstellung erfindungsgemäßer Verbundwerkstoffe benutzt werden. Bei dem Klassieren und insbesondere Sieben des Mahlguts ist es immer möglich, daß die einzelnen Faserfraktionen neben ihren Fasern der vorgesehenen Faserlänge auch einen Anteil überlanger Fasern, das heißt mit wesentlich größerer Faserlänge als für die Fraktion beabsichtigt, beinhalten, da solche Fasern bei entsprechendem Querschnitt z.T. auch ihrer Länge noch durch z.B. ein Sieb gelangen können. Da diese überlangen Fasern keinen wesentlichen Einfluß auf die Herstellung der erfindungsgemäßen CMC-Werkstoffe haben, können sie mit in die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren eingebracht werden. Somit kann die Faserverteilung eines erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffs neben dem Matrix- und dem Verstärkungsfaseranteil auch noch einen kleineren Anteil überlanger Fasern aufweisen.

Die erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe zeichnen sich durch eine spezielle Auswahl der Verteilung der geometrischen Abmessungen der in ihnen enthaltenen Fasern gegenüber den CMC-Verbundwerkstoff gemäß dem Stand der Technik aus. Ebenso verbessern die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren die Herstellung von CMC-Verbundwerkstoffen dadurch, daß die Verteilung der geometrischen Abmessungen der im Verfahren eingebrachten Fasern einer Auswahl unterliegt.

Diese ausgewählten Verteilungen sollen im folgenden und den Ansprüchen durch sogenannte Faserverteilungen beschrieben werden. Hierunter ist im weiteren die Massenverteilung der Fasern bezogen auf die Länge der Fasern zu verstehen, d.h., der Verteilung ist zu entnehmen, welche Masse die Fasern einer bestimmten Faserlänge besitzen bzw. welchen Massenanteil die Fasern einer bestimmten Faserlänge an der gesamten Masse der Fasern besitzen.

Die Faserverteilungen der erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe und der dazugehörigen Herstellungsverfahren, kurz erfindungsgemäßen Faserverteilungen, zeichnen sich insbesondere durch folgende Eigenschaften aus:

Die mittlere Faserlänge des Verstärkungsfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 4 mm und 20 mm, bevorzugt zwischen 5 mm und 16 mm und besonders bevorzugt zwischen 6 mm und 12 mm. Die Halbwertsbreite der Faserlängenverteilung des

Verstärkungsfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 0,01 mm und 15 mm, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 12 mm und besonders bevorzugt zwischen 1 mm und 8 mm.

- 5 Die mittlere Faserlänge des Matrixfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 0,2 mm und 5 mm, bevorzugt zwischen 0,5 mm und 4 mm und besonders bevorzugt zwischen 1 mm und 3,5 mm. Die Halbwertsbreite der Faserlängenverteilung des Matrixfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 0,01 mm
- 10 und 5 mm, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 4 mm und besonders bevorzugt zwischen 1 mm und 3,5 mm.

- Die mittlere Faserbreite des Verstärkungsfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 0,02 mm und 5 mm, bevorzugt zwischen
- 15 0,1 mm und 3 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 2 mm. Die Halbwertsbreite der Faserbreitenverteilung des Verstärkungsfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 0,05 mm und 10 mm, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 7 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 3 mm.

- 20 Die mittlere Faserbreite des Matrixfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 0,02 mm und 2 mm, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 1 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,3 mm und 0,7 mm. Die Halbwertsbreite der Faserbreitenverteilung des
- 25 Matrixfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 0,05 mm und 3 mm, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 2 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 1,5 mm.

Das Verhältnis der mittleren Faserlänge des Verstärkungs-
faseranteils zur mittleren Faserlänge des Matrixfaser-
anteils beträgt üblicherweise zwischen 1,5 und 10,
bevorzugt zwischen 1,8 und 7 und besonders bevorzugt
5 zwischen 2,1 und 5.

Das Verhältnis der mittleren Faserlänge zur mittleren
Faserbreite des Verstärkungsfaseranteils beträgt
üblicherweise zwischen 2 und 500, bevorzugt zwischen
10 3 und 100 und besonders bevorzugt zwischen 4 und 20.

Das Verhältnis der mittleren Faserlänge zur mittleren
Faserbreite des Matrixfaseranteils beträgt üblicherweise
zwischen 2 und 500, bevorzugt zwischen 3 und 100 und
15 besonders bevorzugt zwischen 4 und 20.

Eine weitere Größe, mit der oft die geometrischen
Abmessungen von Fasern beschrieben werden, ist das
Länge/Breite/Höhe-Verhältnis (L/D/H-Verhältnis) der Fasern,
20 in das die drei geometrischen Abmessungen der Fasern, hier
insbesondere Faserbündel, Länge der Faser, Breite der Faser
und Höhe der Faser eingehen. Hierbei wird die Faserlänge
zunächst durch die Faserbreite geteilt und anschließend
durch die Faserhöhe.

25

Für die erfindungsgemäßen Faserverteilungen lassen sich
hierzu die folgenden Aussagen machen. Das mittlere
Länge/Breite/Höhe-Verhältnis der Fasern des Verstärkungs-
faseranteils liegt üblicherweise zwischen 2 und 50.000,

bevorzugt zwischen 5 und 2.000 und besonders bevorzugt zwischen 10 und 100, und das mittlere Länge/Breite/Höhe-Verhältnis der Fasern des Matrixfaseranteils liegt üblicherweise zwischen 2 und 50.000, bevorzugt zwischen 5 10 und 5.000 und besonders bevorzugt zwischen 30 und 500.

Weiter zeichnen sich die erfindungsgemäßen Faserverteilungen dadurch aus, daß das Verhältnis der Masse des Matrixfaseranteils zur Gesamtmasse der Fasern üblicherweise 10 zwischen 0,1 und 0,8 liegt, bevorzugt zwischen 0,2 und 0,5 und besonders bevorzugt zwischen 0,27 und 0,33.

Die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren zur Herstellung von CMC-Verbundwerkstoffen beinhalten u.a. alle aus dem 15 Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von CMC-Verbundwerkstoffen, soweit die bei der Herstellung eingebrachten Fasern eine erfindungsgemäße Faserverteilung aufweisen.

20 Eine bevorzugte Variante der Herstellungsverfahren beinhaltet in Anlehnung z.B. an die in DE 197 49 462 beschriebenen Verfahren, daß in einem ersten Schritt die zwei verschiedenen Anteile an Fasern vermischt, anschließend verpreßt werden, und darauffolgend der so 25 hergestellte Formling mit Polymeren, insbesondere pyrolysierbaren Polymeren, infiltriert wird. Hierbei können zusammen mit den Polymeren auch weitere Füllstoffe infiltriert werden.

Bei den meisten erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden jedoch die zwei verschiedene Anteile an Fasern während eines Mischungsprozesses anderen Komponenten zur Herstellung des Verbundwerkstoffs zugesetzt. Bevorzugt

5 werden die zwei verschiedene Anteile an Fasern während des Mischungsprozesses mit mindestens einem carbonisierbaren Bindemittel vermischt. Als Füllmittel werden außerdem vor allem Kohlenstoffpartikel, Ruß, Kokse, Graphit, Silicium, Carbide, Nitride, Eisensilicide und andere Silicide sowie
 10 Boride zugesetzt. Zusätzlich können während des Mischungsprozesses auch andere Bindemittel z.B. aus der Gruppe der Polyvenylalkohole, Methyl-, Ethyl- und Butylcellulosen zugesetzt werden.

15 Bei den carbonisierbaren Bindemittel werden bevorzugt Bindemittel aus der Gruppe der Harze und Pechen eingesetzt. Unter den Harzen werden vor allem Harze aus der Gruppe der Thermoplaste, Phenolharze, Furanharze, Polyacrylatharze, Polyimidharze, Cyanatharze und Epoxidharze benutzt. Als
 20 Pechen werden vor allem Fest- und Flüssigpechen, Mesosphasenpechen, Steinkohlenteerpechen und Petrolpechen eingesetzt. Als carbonisierbare Bindemittel können aber z.B. auch Bindemittel aus der Gruppe der Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane, Mono- und Polysaccharide, Polyallylcarbodi-
 25 imide, Öle und Teere eingesetzt werden.

Der Masseanteil der beim Mischprozeß eingebrachten Fasern beträgt üblicherweise insgesamt 50 bis 99 % der Gesamtmasse

der Mischung, bevorzugt 60 bis 90 % und besonders bevorzugt 65 bis 80 % der Gesamtmasse der Mischung.

5 Der Masseanteil der beim Mischprozeß eingebrachten Fasern des Verstärkungsfaseranteils beträgt üblicherweise 20 bis 80 % der Gesamtmasse der Mischung, bevorzugt 35 bis 65 % und besonders bevorzugt 42 bis 55 % der Gesamtmasse der Mischung.

10 Der Masseanteil der beim Mischprozeß eingebrachten Fasern des Matrixfaseranteils beträgt üblicherweise 10 bis 40 % der Gesamtmasse der Mischung, bevorzugt 15 bis 35 % und besonders bevorzugt 20 bis 30 % der Gesamtmasse der Mischung.

15

Die durch Mischvorgang erhaltene Mischung wird zumeist anschließend verdichtet. Dieses Verdichten erfolgt bevorzugt in einer Gesenkpresse, isostatischen Presse, Stranggußpresse, Kolbenhubpresse oder einem Extruder, z.B. 20 Schneckenextruder. Hierbei stellt der Fachmann den auf die Mischung wirkenden Druck mit seinem Wissen über Verdichtungsvorgänge so ein, daß er am Ende der Herstellungsverfahren zu den erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffen gelangt. Dieses Verdichten der Mischung erfolgt bevorzugt 25 bei erhöhter Temperatur, wenn Harz als Bindemittel in der Mischung vorhanden sind besonders bevorzugt bei Temperaturen oberhalb der Aushärtungstemperatur der Harzbinder. Es ist aber auch möglich, den verdichteten Formkörper erst anschließend einer Temperaturbehandlung zu unterziehen. So

ist es bei Harzen als Bindemittel auch möglich, nach dem Verdichten den Formkörper einer Temperaturbehandlung oberhalb der Aushärtungstemperatur der Harzbinder zu unterziehen, um dadurch den Formkörper auszuhärten.

5

Bei erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren zur Herstellung von CMC-Verbundwerkstoffe, deren Matrix Kohlenstoff und/oder Carbide beinhaltet, wie z.B. C/SiC-Verbundwerkstoffen, werden zumeist in einem weiteren Verfahrensschritt die Bindemittel carbonisiert.

10

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren auch Verfahrensschritte beinhalten, bei denen ein ein- oder mehrfach mittels CVI-Prozeß oder Imprägnierung carbonisierbare Substanzen in das Porensystem des herzustellenden Verbundwerkstoffs eingebracht werden und der herzustellende Verbundwerkstoff anschließend einem Carbonisierungsschritt ausgesetzt wird. Bevorzugt werden diese Verfahrensschritte dann eingesetzt, wenn ein CMC-Verbundwerkstoff, dessen Matrix Kohlenstoff und/oder Carbide beinhaltet, hergestellt oder bei der Herstellung verdichtet werden soll.

15

20

An den oben beschriebenen Carbonisierungsschritten der Verbundwerkstoffe kann sich als ein weiterer Verfahrensschritt die Graphitierung der carbonisierten Vorprodukte bei Temperaturen über 2000 °C anschließen.

25

Erfindungsgemäße Herstellungsverfahren von CMC-Verbundwerkstoffen, deren Matrix auch Silicium und/oder Silicide beinhaltet, wie v.B. C/SiC-Verbundwerkstoffe, beinhalten bevorzugt einen abschließenden Verfahrensschritt, indem

5 eine Silicierung vorgenommen wird. Diese abschließende Silicierung kann durch die Infiltration von flüssigem Silicium oder Siliciumlegierungen aus der Gruppe der Eisen-, Chrom-, Titan-, Molybdän-, Nickel- und Aluminiumsiliciden oder die CVI-Abscheidung von Silicium, Siliciumcarbid, oder anderen Siliciumverbindungen vorgenommen

10 werden.

Eine weitere Ausführung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen mit SiC-

15 Matrix, wie C/SiC-Verbundwerkstoffen, lehnt sich an die in DE 197 36 560 beschriebenen Verfahren an, wobei jedoch der eingebrachte Faseranteil eine erfindungsgemäße Faserverteilung aufweist.

20 Bei diesen Herstellungsverfahren werden die Fasern und/oder Faserbündel zunächst mit Kohlenstoff- und/ oder Siliciumcarbid- und/ oder Molybdändisilicid- und/ oder Borcarbid- und/ oder Bornitrid- und/ oder Aluminiumnitrid- und/ oder Titancarbid-Pulver vermischt. Außerdem können der Mischung

25 auch noch Lösungsmittel zugesetzt werden. Nach dem Mischen wird die Mischung dann verdichtet entsprechend den oben beschriebenen Verfahrensschritten. Der nach dem Verdichten entstandene Formkörper wird anschließend gesintert, dann mit carbonisierbaren Substanzen imprägniert und

carbonisiert. Abschließend erfolgt dann auch hier ein Silicierungsschritt wie oben beschrieben.

Eingesetzt werden die erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe vor allem bei hohen Temperaturbelastungen, d.h., z.B. als Teile von Gasturbinen wie Turbinenrädern, Teile von Brennern, Düsen und Teile davon, Heißgasrohren, Meßsonden, Hüllrohre für Sonden, Thermalschutzkomponenten von Raumtransportern und Flugtriebwerken, Hitzeschilde, Trägerkomponenten für Spiegel, Antennen und Reflektoren, Flugkörperkomponenten, Feuerroste und Komponenten von Wärmetauschern. Das bevorzugte Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe liegt jedoch dort, wo zu den hohen Temperaturbelastungen auch noch eine mechanische Beanspruchung hinzukommt. Beispiele für derartige Anwendungen sind Reibstoffe wie Bremsscheiben und Bremsbeläge für Luftfahrzeuge, Schienenfahrzeuge und Kraftfahrzeuge und Komponenten von Gleitlagern und Gleitelementen.

Zeichnungen

Fig. 1 zeigt exemplarisch eine Gesamtfaserverteilung 1 eines erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffs. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen der Faserverteilung 2 des Matrixfaseranteils und der Faserverteilung 3 des Verstärkungsfaseranteils, wobei aus der Summe der Faserverteilungen 2 und 3 die Gesamtfaserverteilung resultiert. Man erkennt deutlich, daß die mittlere Faserlänge des Matrixfaser-

anteils 4 deutlich von der des Verstärkungsfaseranteils 5 verschieden ist, so daß sich die Gesamtfaserverteilung 1 zwischen den mittleren Faserlängen 4 und 5 ein Minimum 6 aufweist. Die Faserverteilung des einzelnen Faseranteiles 5 kann weiterhin u.a. durch die Halbwertsbreite der einzelnen Faserverteilungen von Matrixfaseranteil 7 und Verstärkungsfaseranteil 8 charakterisiert werden.

10 In Fig. 2 ist die Gesamtfaserverteilung 1 eines anderen erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffs gezeigt. Diese Faserverteilung zeichnet sich dadurch aus, daß sowohl die Faserverteilung des Matrixfaseranteils 2 als auch die des Verstärkungsfaseranteils 3 eine sehr geringe Halbwertsbreite 7 bzw. 8 aufweisen. Hieraus resultiert eine Lücke 9
15 in der Gesamtfaserverteilung 1. Die hier gezeigte Faserverteilung tritt zum Beispiel dann auf, wenn in den Herstellungsprozeß des CMC-Verbundwerkstoffs Fasern eingebracht werden, die auf definierte Längen für beide Faseranteile zurecht geschnitten wurden.

20 Fig. 3 zeigt die Gesamtfaserverteilung 10 einer Siebfraktion, wie sie sich zum Beispiel ergibt, wenn ein C-Fasern beinhaltender Verbundwerkstoff gemahlen wurde und das Mahlgut in einer Siebanlage in einzelne Siebfraktionen
25 getrennt wird. Beim Sieben gelangen nämlich nicht nur Fasern der für die Fraktion beabsichtigten Faserverteilung 11 durch das Sieb, sondern es ist auch möglich, daß ein gewisser Anteil sehr langer Fasern in seiner Länge durch die Sieböffnungen gelangt, so lange es nur der Querschnitt

der Faser zuläßt. Hieraus ergibt sich ein Anteil überlanger Fasern in jeder Siebfraction, dessen Verteilung 12 in Fig. 3 oberhalb der Verteilung der eigentlichen Siebfraction 11 gezeigt ist. Beide Verteilungen 11 und 12
 5 ergeben in der Summe die Gesamtfaserverteilung einer Siebfraction 10. Die Halbwertsbreite der Siebfraction 13 wird jedoch durch den Anteil an überlangen Fasern nicht beeinflußt.

10 In Fig. 4 ist die Gesamtfaserverteilung 1 eines weiteren erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffs gezeigt. In diesem Beispiel setzen sich die Fasern des Verbundwerkstoffs aus einzelnen Siebfractionen zusammen. Der Matrixfaseranteil besteht aus einer Siebfraction, deren Faserverteilung 1
 15 wiederum einen Extraanteil überlanger Fasern 16 aufweist. Der Verstärkungsfaseranteil in diesem Beispiel ist aus zwei Siebfractionen zusammengesetzt, deren Faserverteilungen 14 und 14' in Fig. 4 einzeln dargestellt sind. Hierdurch weist die Gesamtfaserverteilung 1 im Bereich des Verstärkungs-
 20 faseranteils zwischen den Mittelwerten 15 und 15' der einzelnen Siebfractionen ein kleines Minimum 19 auf. Dieses ist jedoch wesentlich geringer ausgeprägt als das Minimum 6 der Gesamtfaserverteilung zwischen dem Matrix- und Verstärkungsfaseranteil. Durch die Zusammensetzung des Verstärkungsfaseranteils aus zwei Siebfractionen weist der die
 25 Faserverteilung der Verstärkungsfasern eine wesentliche größere Halbwertsbreite 8 als die der Matrixfaserverteilung 7 auf. Weiterhin ist in dieser Verteilung noch charakteristisch, daß sich die Anteile der überlangen Fasern der

einzelnen Siebfraktionen, d.h. der Anteil der Matrixfasern 16 mit denen der einzelnen Siebfraktionen der Verstärkungsfasern 17 und 17' zu einer Gesamtfaserverteilung überlanger Fasern 18 im Verbundwerkstoff addieren.

5

In Fig. 5 ist die Struktur eines CMC-Verbundwerkstoffes gemäß dem Stand der Technik schematisch dargestellt, wie sie zum Beispiel in einem Schliffbild zu beobachten ist. Dargestellt sind zum einen Fasern in dem Verbundwerkstoff 10, 20, 20', 20'' und 20''', die der Einfachheit in diesem Beispiel unidirektional ausgerichtet sind, im allgemeinen jedoch auch jede andere Lage zueinander einnehmen können. Weiterhin zeigt die übrige Fläche des Ausschnitts die keramische Matrix 24 des Verbundwerkstoffs. Diese Matrix 15 wird von breiten Rissen wie 22, 22', 22'', 22''' und 22'''' durchzogen, die von Faser zu Faser verlaufen und zumeist beim Abkühlen der Verbundwerkstoffe nach ihrer Herstellung entstehen, jedoch auch durch hohe thermische Belastungen der Werkstoffe hervorgerufen werden können. Die Ursache 20 hierfür liegt, wie oben bereits erläutert, im unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhalten von Fasern und Matrix, was zu bei thermischen Beanspruchungen zu Verspannungen in der Matrix führen, die dann durch die Rißbildung relaxieren.

25

Fig. 6 zeigt die der Fig. 5 entsprechende Struktur eines erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffes, wie sie zum Beispiel in einem Schliffbild zu beobachten ist, ebenfalls in schematischer Darstellung. Man erkennt, daß ein Teil der

Verstärkungsfasern 20, 20' durch kürzere und zumeist auch dünnere Matrixfasern 21, 21', 22'', 22''', 22'''' ersetzt wurde gegenüber dem Beispiel in Fig. 5. Die kürzeren Matrixfasern können sich trotz der unidirektionalen

5 Ausrichtungen der Verstärkungsfasern in beliebiger Richtung zwischen den Verstärkungsfasern anordnen. Als weiteren wesentlichen Unterschied findet man, daß die Matrix 24 des erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffs eine gänzlich andere Rißstruktur aufweist. Man findet nur wesentlich
10 kleinere Risse 21, 21', 21'', 21''', 21'''' in der Matrix in geringerem Umfang, wie die Struktur der entsprechenden CMC-Verbundwerkstoffe gemäß dem Stand der Technik, wie Fig. 5 zeigt, sie aufweist. Außerdem zeigen die Risse, z.B. 23, 23'''' nicht so eine gleichmäßige Ausrichtung zwischen den
15 Verstärkungsfasern wie in der Struktur von Fig. 5 gezeigt. Weiterhin ist zu beobachten, daß ein Teil der Risse, z.B. der Riß 23'''' nicht von Faser zu Faser verläuft, sondern von einer Faser; z.B. 21'''' ausgehend in der Matrix endet. Diese Rißstruktur resultiert, wie oben bereits diskutiert,
20 dadurch, daß bei einer thermischen Beanspruchung der erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe die durch das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von Fasern und Matrix bedingten Verspannungen nicht nur in der Matrix selbst auftreten, sondern auch in den Matrixfasern. Die
25 geringere in dem Matrixsystem gespeicherte Verspannungsenergie führt dazu, daß nur ein Teil dieser Energie in Form von Rissen abgebaut wird. Typisch hierfür ist auch die verringerte Größe der Risse und das Auslaufen von Rissen in der Matrix selbst.

Beispiele

Im folgenden sollen exemplarisch an C/SiC-Verbundwerkstoffen die erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe und die mit ihnen verbundenen Verbesserungen dargestellt werden. Es handelt sich bei den C/SiC-Verbundwerkstoffen hierbei nur um ein Beispiel für die erfindungsgemäßen CMC-Verbundwerkstoffe. Gemäß den obigen Erläuterungen sind ähnliche Ergebnisse auch bei anderen CMC-Systemen zu beobachten.

10

Es sollen in diesen Beispielen erfindungsgemäße C/SiC-Verbundwerkstoffe, die auf der Basis von einem Verstärkungs- und einem Matrixfaseranteil hergestellt wurden, gemäß dem in der Offenlegungsschrift DE 197 10 105

15 offenbarten Verfahren verglichen werden mit entsprechenden C/SiC-Verbundwerkstoffen, die jedoch nur einen Faseranteil aufweisen.

20

Die Beispielprouben wiesen folgende Faserbestandteile auf:

25

Tabelle 1: Zusammensetzung der Faseranteile der Beispiele

Probenr.	Matrixfaseranteil		Verstärkungsfaseranteil	
	Fasermasse [%]	mittlere Faserlänge [mm]	Fasermasse [%]	mittlere Faserlänge [mm]
1	0	-	100	$18 \pm 2,7$
2	0	-	100	$15 \pm 2,55$
3	0	-	100	$11 \pm 2,5$
4	20	$3 \pm 1,5$	80	$16 \pm 2,6$
5	20	$3 \pm 1,5$	80	$15 \pm 2,55$
6	20	$3 \pm 1,5$	80	$11 \pm 2,5$
7	30	$3 \pm 1,5$	12	$15 \pm 2,55$
			18	$11 \pm 2,5$
			40	$8 \pm 2,5$

Die in die Proben eingebrachten Faseranteile wiesen hierbei die folgenden Faserdicken auf:

5

Tabelle 2: Abmessungen der einzelnen Faserbündelfraktionen der Beispiele

mittlere Faserlänge [mm]	mittlere Faserdicke [mm]
$3 \pm 1,5$	$0,5 \pm 0,4$
$8 \pm 2,5$	$1,46 \pm 0,7$
$11 \pm 2,5$	$1,46 \pm 0,75$
$15 \pm 2,55$	$1,46 \pm 0,8$
$16 \pm 2,6$	$10 \pm 1,5$
$18 \pm 2,7$	$15 \pm 2,5$

Alle 7 Beispielpuben wurden wie folgt hergestellt:

Zunächst wurde ein Prepreg aus 3K-Kohlenstoffaserbündeln (3000 Einzelfilamente) hergestellt, wobei die Kohlenstofffasern auf der Basis von PAN-Fasern hergestellt worden sind. Hierzu wurden die Faserbündel zu einem Körpergewebe verflochten, anschließend das Gewebe in Phenolharz (Resol-Typ) getränkt und mit einem Trennpapier auf beiden Seiten versehen. Danach wurde das harzgetränkte Gewebe auf 130 °C erhitzt, um die Klebrigkeit des Prepegs herzustellen.

Anschließend wurden die Prepregplatten übereinandergelegt und zu einem Preßkörper verpreßt. Dieser wurde anschließend bei 900 °C gebrannt, wobei die Brennkurve im Bereich zwischen 400 °C und 600 °C eine Steigung von 5 °C pro Minute aufwies. Anschließend wurde der so erhaltene CFC-Körper dreimal hintereinander zunächst jeweils mit einem Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt von 60 °C imprägniert und dann ebenfalls bei 900 °C gebrannt, um ihn weiter zu verdichten.

Der so erhaltene CFC-Körper wurde danach zunächst in einem Backenbrecher (Hersteller: Fa. Alpine Hosokawa) zerkleinert und anschließend in einer Schneidmühle (Hersteller: Fa. Alpine Hosokawa) in Faserbündel zerschnitten. Abschließend wurden die Faserbündel in einer Taumelsiebanlage (Hersteller Fa. Allgaier) in einzelne Faserfraktionen sortiert, wobei die Siebeeinsätze (Siebfläche 1,15 m²) eine lichte Maschenweite von 0,5 mm, 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm und 6 mm aufwiesen

gemäß ISO 9044. Als Ergebnis dieses Siebprozesses wurden die oben beschriebenen Faserfraktionen erhalten, wobei der Wert hinter dem \pm -Zeichen jeweils die halbe Halbwertsbreite der einzelnen Fraktionen angibt, die der Faserverteilung der Masse der Faserbündel der einzelnen Faserbündelfraktionen bezüglich der Faserbündellänge und Faserbündelbreite zu entnehmen sind.

- 10 Danach wurden für jede Probe eine Mischung aus 70 % der Gesamtmasse Faserbündeln gemäß der oben angegebenen Zusammensetzungen und als Bindemittel 21 % der Gesamtmasse Phenolharz (Resol-Typ) und 9 % der Gesamtmasse Steinkohlenteerpech (Erweichungspunkt: 230 °C) in einem Z-Arm-Knetter (Hersteller: Fa. Werner & Pfleiderer) hergestellt.
- 15 Anschließend wurden die Mischungen in einer Gesenkpresse bei einem spezifischen Druck von 12 Kp/cm² und einer Temperatur von 130 °C verpreßt. Danach erfolgte die Carbonisierung der Proben bei 900 °C unter Schutzgas und eine Graphitierung der Proben bei 2000 °C für 24 Stunden. Abschließend erfolgte die
- 20 Infiltrierung der Proben bei 1700°C mit flüssigem Silicium im Vakuum unter einem Siliciumangebot des Anderthalbfachen der Probenmasse, wodurch die SiC-Struktur der Matrix der Proben erzeugt wird.

- 25 Bei der Betrachtung von Anschliffen der obigen Proben im Lichtmikroskop sind die Unterschiede in der Struktur der Matrix der Proben deutlich zu erkennen, je nachdem ob sie einen Matrixfaseranteil beinhalten oder nicht. Die beobachteten Strukturen entsprechen den schematisierten Dar-

stellungen der Figuren 5 und 6. Während die Proben, die nur einen Verstärkungsfaseranteil beinhalten, in der Matrix große Risse in beträchtlicher Zahl aufweisen, die von Faserbündel zu Faserbündel verlaufen, zeigt die Struktur der 5 erfindungsgemäßen C/SiC-Proben nur feine Risse in etwas verringerter Anzahl, wobei die Risse teilweise von einer Matrixfaser ausgehend in der Matrix enden.

Die Veränderung und höherer Dichte der erfindungsgemäßen 10 C/SiC-Proben läßt sich auch anhand ihrer Dichte ablesen, die für die Proben in Tabelle 3 angegeben sind.

Außerdem sind in der Tabelle 3 die Phasenanteile der einzelnen in den Proben enthaltenen Phasen Silicium, 15 Kohlenstoff und SiC in Masseprozenten angegeben. Man erkennt, daß der Anteil der Phasen Silicium und Kohlenstoff in den erfindungsgemäßen C/SiC-Proben deutlich verringert ist, was die Einsatzmöglichkeiten der Werkstoffe wesentlich verbessert. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß der 20 Kohlenstoffanteil zu einem großen Teil von den Kohlenstofffasern stammt. Insbesondere eigneten sich derartige Werkstoffe sehr gut in Anwendungsfällen mit mechanischer Belastung, wie Reibbelägen. Vor allem als Bremsscheiben wurden bereits mit derartigen Werkstoffen gute Ergebnisse 25 erzielt.

Tabelle 3: Dichte der Proben und Zusammensetzung der Proben
in Masseprozenten

Probennr.	Dichte [g/cm ³]	Masseanteil SiC [%]	Masseanteil Si [%]	Masseanteil C [%]
1	2,10	31,2	24,8	44,0
2	2,01	30,0	25,0	45,0
3	2,08	30,0	25,2	44,8
4	2,43	51,8	16,7	31,5
5	2,41	51,2	16,5	32,3
6	2,43	51,6	16,5	31,9
7		58,0	11,0	31,0

Patentansprüche

1. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff
mit keramischer Matrix (24),
5 dadurch gekennzeichnet, daß
der Verbundwerkstoff zwei verschiedene Anteile an
Fasern (20,21), einen Verstärkungsfaseranteil (20) und
einen Matrixfaseranteil (21), mit unterschiedlicher
mittlerer Faserlänge (4,5), beinhaltet, die durch ein
10 Minimum (6) in der Gesamtfaserverteilung (1) bezüglich
der Faserlänge getrennt sind.
2. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß Patentanspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens ein Teil der im Verbundwerkstoff
enthaltenen Fasern (20,21) mindestens teilweise eine
Beschichtung aufweisen.
- 20 3. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß Patentanspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
es sich bei den Fasern (20,21) um Fasern aus der
Gruppe der Kohlenstofffasern, Graphitfasern, SiC-
25 Fasern, Aluminiumoxidfasern, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ -Fasern,
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{B}_2\text{O}_3$ -Fasern, carbonisierte Formen von
Cellulosefasern, Holzfasern und anderen organischen
Fasern, sowie hochwarmfesten Fasern auf der Basis von
Verbindungen, die Si,C,B,N,Al enthalten, handelt.

4. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
anstelle der Fasern (20, 21) ganz oder teilweise
Nanofasern, Whisker und/oder Nanoröhrchen in dem
Verbundwerkstoff enthalten sind.
5. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
die keramische Matrix (24) Phasen von mindestens
einem der Stoffe Kohlenstoff, Silicium, Bor,
Aluminium, Zirkonium, und/oder der Legierungen aus
der Gruppe Siliciumcarbid, Siliciumnitrid,
Siliciumoxid, Bornitrid, Borcarbid, SiBCN, Al_2O_3 ,
 ZrO_2 , TiC, Eisensilicide und anderer Silicide sowie
Glaskeramiken beinhaltet.
6. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß Patentanspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
die keramische Matrix Zusätze von Eisen, Chrom,
Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium beinhaltet.

7. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der Patentansprüche 3, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 der Verbundwerkstoff nur Kohlenstoff- und Graphitfasern beinhaltet.
8. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix (24) gemäß Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 der Verbundwerkstoff Kohlenstoff- und/oder Graphitfasern beinhaltet, die auf der Basis von PAN-Fasern, Pechfasern, Mesophasenpech, Viscosefasern, Phenolfasern, Polyphenylenfasern und Hohlfasern durch
- 15 Pyrolyse hergestellt wurden.
9. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der Patentansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 die keramische Matrix (24) Phasen von Silicium, Kohlenstoff und/oder Siliciumcarbid beinhaltet.
10. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25

der Verbundwerkstoff zusätzlich zum Verstärkungs-
faseranteil (20) und Matrixfaseranteil (21) noch
einen Anteil überlanger Fasern beinhaltet.

- 5 11. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Verstärkungsfaseranteil (20) und/oder der
10 Matrixfaseranteil (21) aus mehreren Faseranteilen
(14,14') mit unterschiedlicher mittlerer Faserlänge
(15,15') zusammengesetzt sind.
- 15 12. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens ein Teil der Fasern (20,21) zumindest
teilweise mindestens eine Schutzschicht aus
20 Kohlenstoff, Graphit, Pyrokohlenstoff, TiC, TiN, SiC,
Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Hafniumdiborid,
Verbindungen auf der Basis von Si,B,C,N und
Mischungen davon aufweisen.
- 25 13. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß

mindestens ein Teil die Fasern zumindestens teilweise
mindestens mit einer Schicht eines pyrolysierbaren
Bindemittels beschichtet ist, das verfestigt,
ausgehärtet und pyrolysiert wurde.

5

14. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß

10

die mittlere Faserlänge (5) des Verstärkungsfaser-
anteils (20) zwischen 4 mm und 20 mm liegt, bevorzugt
zwischen 5 mm und 16 mm und besonders bevorzugt
zwischen 6 mm und 12 mm.

15

15. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß

20

die mittlere Faserlänge (4) des Matrixfaseranteils
(21) zwischen 0,2 mm und 5 mm liegt, bevorzugt
zwischen 0,5 mm und 4 mm und besonders bevorzugt
zwischen 1 mm und 3,5 mm.

25

16. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß
die mittlere Faserbreite des Verstärkungsfaseranteils
(20) zwischen 0,02 mm und 5 mm liegt, bevorzugt

zwischen 0,1 mm und 3 mm und besonders bevorzugt
zwischen 0,5 mm und 2 mm.

5 17. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß
die mittlere Faserbreite des Matrixfaseranteils (21)
zwischen 0,02 mm und 2 mm liegt, bevorzugt zwischen
10 0,1 mm und 1 mm und besonders bevorzugt zwischen
0,3 mm und 0,7 mm.

15 18. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Verhältnis der mittleren Faserlänge (5) des
Verstärkungsfaseranteils (20) zur mittleren
Faserlänge (4) des Matrixfaseranteils (21) zwischen
20 1,5 und 10 beträgt, bevorzugt zwischen 1,8 und 7 und
besonders bevorzugt zwischen 2,1 und 5.

25 19. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Verhältnis der mittleren Faserlänge (5) des
Verstärkungsfaseranteils (20) zur mittleren
Faserbreite des Verstärkungsfaseranteils (20)

zwischen 2 und 500 beträgt, bevorzugt zwischen
3 und 100 und besonders bevorzugt zwischen 4 und 20.

- 5 20. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Verhältnis der mittleren Faserlänge (4) des
Matrixfaseranteils (21) zur mittleren Faserbreite des
10 Matrixfaseranteils (21) zwischen 2 und 500 beträgt,
bevorzugt zwischen 3 und 100 und besonders bevorzugt
zwischen 4 und 20.
- 15 21. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, daß
das mittlere Länge/Breite/Höhe-Verhältnis des
Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen 2 und 50.000
20 beträgt, bevorzugt zwischen 5 und 2.000 und besonders
bevorzugt zwischen 10 und 100.
- 25 22. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß
das mittlere Länge/Breite/Höhe-Verhältnis des
Matrixfaseranteils (21) zwischen 2 und 50.000

beträgt, bevorzugt zwischen 10 und 5.000 und
besonders bevorzugt zwischen 30 und 500.

23. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
5 keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Verhältnis der Masse des Matrixfaseranteils (21)
zur Masse der gesamten Fasern zwischen 0,1 und 0,8
10 liegt, bevorzugt zwischen 0,2 und 0,5 und besonders
bevorzugt zwischen 0,27 und 0,33.
24. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
15 Patentansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Halbwertsbreite (8) der Faserlängenverteilung (3)
des Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen 0,01 mm
und 15 mm beträgt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und
20 12 mm und besonders bevorzugt zwischen 1 mm und 8 mm.
25. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit
keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der
Patentansprüche 1 bis 24,
25 dadurch gekennzeichnet, daß
die Halbwertsbreite (7) der Faserlängenverteilung (2)
des Matrixfaseranteils (21) zwischen 0,01 mm und 5 mm
beträgt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 4 mm und
besonders bevorzugt zwischen 1 mm und 3,5 mm.

26. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 25,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Halbwertsbreite der Faserbreitenverteilung des Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen 0,05 mm und 10 mm beträgt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 7 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 3 mm.
27. Mit Fasern (20,21) verstärkter Verbundwerkstoff mit keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 26,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Halbwertsbreite der Faserbreitenverteilung des Matrixfaseranteils (21) zwischen 0,05 mm und 3 mm beträgt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 2 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 1,5 mm.
28. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24),
dadurch gekennzeichnet, daß
zwei verschiedene Anteile an Fasern (20,21), ein Verstärkungsfaseranteil (20) und ein Matrixfaseranteil (21) mit unterschiedlicher mittlerer Faserlänge (4,5) im Herstellungsprozeß als Ausgangsstoffe angewendet werden, so daß die

Gesamtfaserverteilung (1) bezüglich der Faserlänge der im Verbundwerkstoff eingebrachten Fasern (20,21) ein Minimum (6) aufweist, das zwischen den mittleren Faserlängen (4,5) des Verstärkungsfaseranteils (20) und Matrixfaseranteils (21) liegt.

29. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt die zwei verschiedenen Anteile an Fasern (20,21) vermischt, anschließend verpreßt werden, und darauffolgend der so hergestellte Formling mit Polymeren, insbesondere pyrolysierbaren Polymeren, infiltriert wird.

30. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Polymeren weitere Füllstoffe infiltriert werden.

31. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden verschiedenen Anteile an Fasern (20,21) während eines Mischungsprozesses anderen Komponenten

zur Herstellung des Verbundwerkstoffs zugesetzt werden.

32. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Fasern (20,21) um Fasern aus der Gruppe Kohlenstofffasern, Graphitfasern, SiC-Fasern, Aluminiumoxidfasern, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ -Fasern, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{B}_2\text{O}_3$ -Fasern, Cellulosefasern, Holzfasern und anderen organischen Fasern, sowie hochwarmfesten Fasern auf der Basis von Verbindungen, die Si,C,B,N,Al enthalten, handelt.

33. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 32 dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Fasern (20, 21) ganz oder teilweise Nanofasern, Whisker und/oder Nanoröhrchen verwendet werden.

34. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 33,

dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens ein Teil der Fasern (20,21) zumindestens
teilweise mindestens eine Schutzschicht aus
Kohlenstoff, Graphit, Pyrokohlenstoff, TiC, TiN, SiC,
5 Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Hafniumdiborid,
Verbindungen auf der Basis von Si,B,C,N und
Mischungen davon aufweist.

35. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
10 verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 34,
dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens ein Teil der Fasern (20,21) zumindestens
15 teilweise mindestens mit einer Schicht eines
pyrolysierbaren Bindemittels beschichtet ist, das
verfestigt oder ausgehärtet wurde.

36. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
20 verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach Patentanspruch 32,
dadurch gekennzeichnet, daß
nur Kohlenstoff- und Graphitfasern bei der
Herstellung verwendet werden.

25 37. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach Patentanspruch 36,
dadurch gekennzeichnet, daß

Kohlenstoff- oder Graphitfasern, die auf der Basis von PAN-Fasern, Pechfasern, Mesophasenpech, Viscosefasern, Phenolfasern, Polyphenylenfasern und Hohlfasern durch Pyrolyse hergestellt wurden, bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes verwendet werden.

38. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 31 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei verschiedene Anteile an Fasern (20,21) während des Mischungsprozesses mit mindestens einem carbonisierbaren Bindemittel vermischt werden.

15

39. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 31 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung außerdem Füllmittel wie Kohlenstoffpartikel, Ruß, Kokse, Graphit, Silicium, Carbide, Nitride, Eisensilicide und andere Silicide sowie Boride zugesetzt werden.

20

25

40. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß

die zwei verschiedene Anteile an Fasern während des Mischungsprozesses mit mindestens einem Bindemittel aus der Gruppe der Polyvenylalkohole, Methyl-, Ethyl- und Butylcellulosen vermischt werden.

5

41. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 als carbonisierbare Bindemittel Bindemittel aus der Gruppe der Harze und Pechen eingesetzt werden.

15

42. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß
- Harze aus der Gruppe der Thermoplaste, Phenolharze, Furanharze, Polyacrylatharze, Polyimidharze, Cyanatharze, und Epoxidharze eingesetzt werden.

20

25

43. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß
- als carbonisierbare Bindemittel Bindemittel aus der Gruppe der Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane, Mono- und Polysaccharide, Polyallylcarbodiimide, Öle, Teere, Harze und Pechen eingesetzt werden.

44. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß Pechе aus der Gruppe Fest- und Flüssigpeche, Mesosphasenpeche, Steinkohlenteerpeche und Petrolpeche eingesetzt werden.
45. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 31 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Mischen die Mischung verdichtet wird.
46. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten in einer Gesenkpresse, isostatischen Presse, Stranggußpresse, Kolbenhubpresse oder einem Extruder erfolgt.
47. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 45 oder 46, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten bei erhöhter Temperatur erfolgt.

48. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
45 bis 47,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Verdichten oberhalb der Aushärtungstemperatur der
Harzbinder in der Mischung erfolgt.
49. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
45 bis 47,
dadurch gekennzeichnet, daß
nach dem Verpressen der Preßling einer Temperatur-
behandlung oberhalb der Aushärtungstemperatur der
Harzbinder in der Mischung unterzogen wird.
50. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
38 bis 49,
dadurch gekennzeichnet, daß
in einem weiteren Verfahrensschritt die Bindemittel
carbonisiert werden.
51. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach Patentanspruch 31,

dadurch gekennzeichnet, daß
die Fasern mit Kohlenstoff und/oder Siliciumcarbid
und/oder Molybdändisilicid und/oder Borcarbid und/
oder Bornitrid- und/oder Aluminiumnitrid- und/oder
5 Titancarbid-Pulver vermischt werden.

10 52. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach Patentanspruch 51,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Mischung Lösungsmittel zugesetzt werden.

15 53. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
51 und 52,
dadurch gekennzeichnet, daß
nach dem Mischen die Mischung verdichtet wird.

20 54. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach Patentanspruch 53,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Verdichten in einer Gesenkpresse, isostatischen
25 Presse, Stranggußpresse, Kolbenhubpresse oder einem
Schneckenextruder erfolgt.

55. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 54, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 der nach dem Verdichten entstandene Formkörper anschließend gesintert, dann mit carbonisierbaren Substanzen imprägniert und carbonisiert wird.
56. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 55, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 weiteren Verfahrensschritten ein- oder mehrfach mittels CVI-Prozeß oder Imprägnierung carbonisierbare Substanzen in das Porensystem des herzustellenden Verbundwerkstoffs eingebracht werden und der
- 15 herzustellende Verbundwerkstoff anschließend einem Carbonisierungsschritt ausgesetzt wird.
57. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 das Verfahren als weiteren Verfahrensschritt die Graphitierung bei Temperaturen über 2000 °C beinhaltet.
- 25

58. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 57,

5 dadurch gekennzeichnet, daß
in einem abschließenden Verfahrensschritt eine Silicierung vorgenommen wird.

59. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach Patentanspruch 58,

10 dadurch gekennzeichnet, daß
die abschließende Silicierung durch die Infiltration von flüssigem Silicium oder Siliciumlegierungen aus
15 der Gruppe der Eisen-, Chrom-, Titan-, Molybdän-, Nickel- und Aluminiumsiliciden oder die CVI-Abscheidung von Silicium, Siliciumcarbid, oder anderen Siliciumverbindungen vorgenommen wird.

60. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 59,

20 dadurch gekennzeichnet, daß
25 die mittlere Faserlänge (5) des verwendeten Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen 4 mm und 20 mm liegt, bevorzugt zwischen 5 mm und 16 mm und besonders bevorzugt zwischen 6 mm und 12 mm.

61. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 60,
5 dadurch gekennzeichnet, daß
die mittlere Faserlänge (4) des verwendeten
Matrixfaseranteils (21) zwischen 0,2 mm und 5 mm
liegt, bevorzugt zwischen 0,5 mm und 4 mm und
besonders bevorzugt zwischen 1 mm und 3,5 mm.
- 10
62. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 61,
15 dadurch gekennzeichnet, daß
die mittlere Faserbreite des verwendeten
Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen 0,02 mm
und 5 mm liegt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 3 mm
und besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 2 mm.
- 20
63. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 62,
25 dadurch gekennzeichnet, daß
die mittlere Faserbreite des verwendeten
Matrixfaseranteils (21) zwischen 0,02 mm und 2 mm
liegt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 1 mm und
besonders bevorzugt zwischen 0,3 mm und 0,7 mm.

64. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 63,

5

dadurch gekennzeichnet, daß
das Verhältnis der mittleren Faserlänge (5) des
verwendeten Verstärkungsfaseranteils (20) zur
mittleren Faserlänge (4) des verwendeten

10

Matrixfaseranteils (21) zwischen 1,5 und 10 beträgt,
bevorzugt zwischen 1,8 und 7 und besonders bevorzugt
zwischen 2,1 und 5.

65. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)

15

verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 64,

dadurch gekennzeichnet, daß

20

das Verhältnis der mittleren Faserlänge (5) des
verwendeten Verstärkungsfaseranteils (20) zur
mittleren Faserbreite des verwendeten Verstärkungs-
faseranteils (20) zwischen 2 und 500 beträgt,
bevorzugt zwischen 3 und 100 und besonders bevorzugt
zwischen 4 und 20.

25

66. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)

verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 65,

dadurch gekennzeichnet, daß
das Verhältnis der mittleren Faserlänge (4) des
verwendeten Matrixfaseranteils (21) zur mittleren
Faserbreite des verwendeten Matrixfaseranteils (21)
5 zwischen 2 und 500 beträgt, bevorzugt zwischen 3
und 100 und besonders bevorzugt zwischen 4 und 20.

67. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
10 Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 66,
dadurch gekennzeichnet, daß
das mittlere Länge/Breite/Höhe-Verhältnis des
verwendeten Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen
15 2 und 50.000 beträgt, bevorzugt zwischen 5 und 2.000
und besonders bevorzugt zwischen 10 und 100.

68. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
20 Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 67,
dadurch gekennzeichnet, daß
das mittlere Länge/Breite/Höhe-Verhältnis des
verwendeten Matrixfaseranteils (21) zwischen 2 und
25 50.000 beträgt, bevorzugt zwischen 10 und 5.000 und
besonders bevorzugt zwischen 30 und 500.

69. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer

Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 68,

dadurch gekennzeichnet, daß

5 der Masseanteil der beim Mischprozeß eingebrachten
Fasern (20,21) beider Faseranteile insgesamt 50 bis
99 % der Gesamtmasse der Mischung beträgt, bevorzugt
60 bis 90 % und besonders bevorzugt 65 bis 80 % der
Gesamtmasse der Mischung.

10 70. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 69,

dadurch gekennzeichnet, daß

15 der Masseanteil der beim Mischprozeß eingebrachten
Fasern des Verstärkungsfaseranteils (20) 20 bis 80 %
der Gesamtmasse der Mischung beträgt, bevorzugt
35 bis 65 % und besonders bevorzugt 42 bis 55 % der
Gesamtmasse der Mischung.

20

71. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 70,

25 dadurch gekennzeichnet, daß

der Masseanteil der beim Mischprozeß eingebrachten
Fasern des Matrixfaseranteils (21) 10 bis 40 % der
Gesamtmasse der Mischung beträgt, bevorzugt 15

bis 35 % und besonders bevorzugt 20 bis 30 % der Gesamtmasse der Mischung.

- 5 72. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 71, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Masse des verwendeten
- 10 Matrixfaseranteils (21) zur Masse der verwendeten gesamten Fasern zwischen 0,1 und 0,8 liegt, bevorzugt zwischen 0,2 und 0,5 und besonders bevorzugt zwischen 0,27 und 0,33.
- 15 73. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 72, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 die Halbwertsbreite (8) der Faserlängenverteilung (3) des verwendeten Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen 0,01 mm und 15 mm beträgt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 12 mm und besonders bevorzugt zwischen 1 mm und 8 mm.
- 25 74. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche 28 bis 73,

dadurch gekennzeichnet, daß
die Halbwertsbreite (7) der Faserlängenverteilung (2)
des verwendeten Matrixfaseranteils (21) zwischen
0,01 mm und 5 mm beträgt, bevorzugt zwischen 0,1 mm
5 und 4 mm und besonders bevorzugt zwischen 1 mm und
3,5 mm.

75. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
verstärkten Verbundwerkstoffen mit keramischer
10 Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 74,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Halbwertsbreite der Faserbreitenverteilung des
verwendeten Verstärkungsfaseranteils (20) zwischen
15 0,05 mm und 10 mm beträgt, bevorzugt zwischen
0,1 mm und 7 mm und besonders bevorzugt zwischen
0,5 mm und 3 mm.

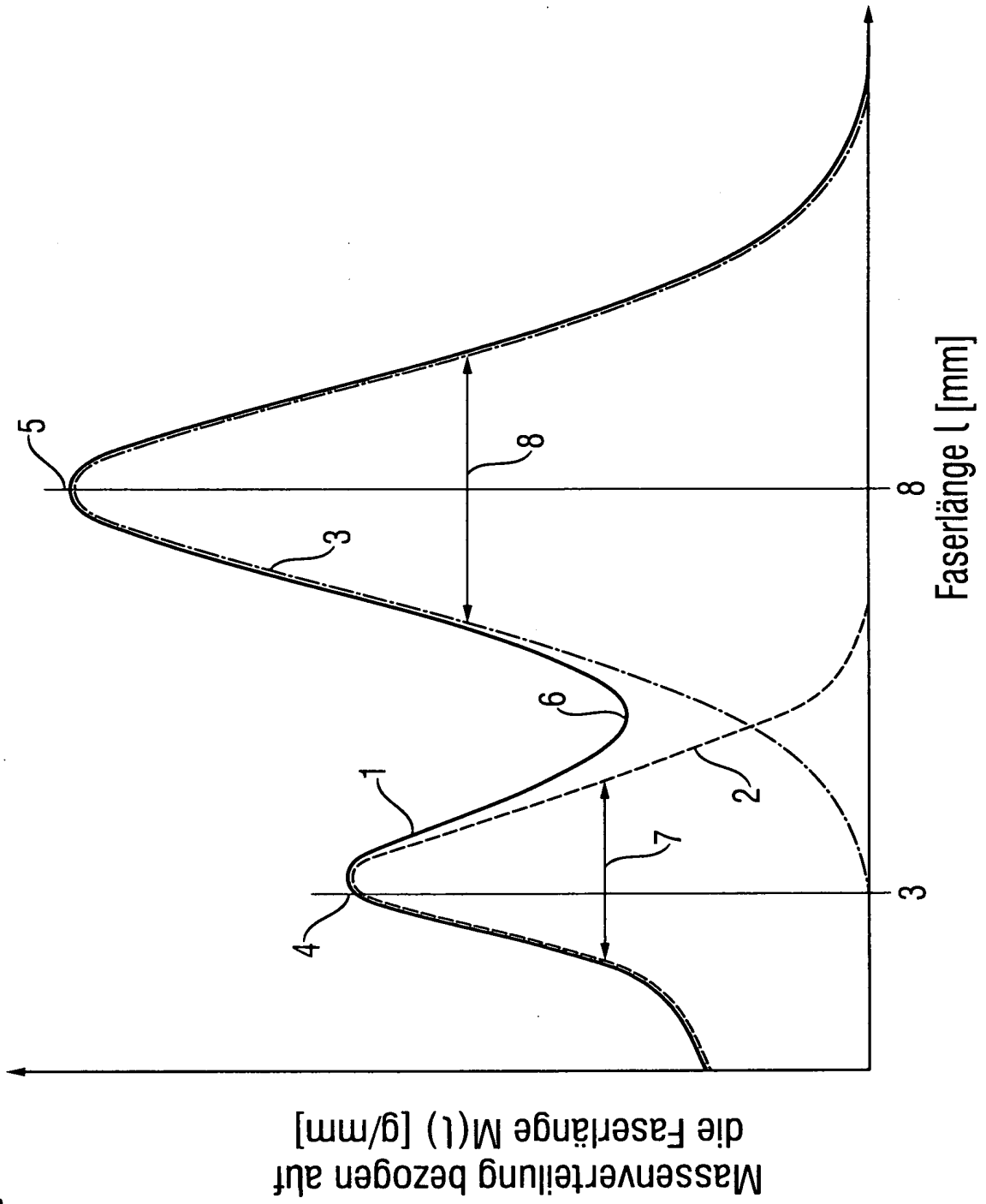
76. Verfahren zur Herstellung von mit Fasern (20,21)
20 verstärkten Verbundwerkstoffen mit
Matrix (24) nach mindestens einem der Patentansprüche
28 bis 75,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Halbwertsbreite der Faserbreitenverteilung des
25 verwendeten Matrixfaseranteils (21) zwischen 0,05 mm
und 3 mm beträgt, bevorzugt zwischen 0,1 mm und 2 mm
und besonders bevorzugt zwischen 0,5 mm und 1,5 mm.

77. Verwendung eines mit Fasern (20,21) verstärkten Verbundwerkstoffs mit keramischer Matrix (24) gemäß mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 27 als Teile von Gasturbinen wie Turbinenrädern, Teile von Brennern, Düsen und Teile davon, Heißgasrohren, Meßsonden, Hüllrohre für Sonden, Reibstoffen wie Bremsscheiben und Bremsbeläge für Luftfahrzeuge, Schienenfahrzeuge und Kraftfahrzeuge, Hitzeschilde, Thermalschutzkomponenten von Raumtransportern und Flugtriebwerken, Komponenten von Gleitlagern und Gleitelementen, Trägerkomponenten für Spiegel, Antennen und Reflektoren, Flugkörperkomponenten, Feuerroste und Komponenten von Wärmetauschern.

5

10

15

**Fig. 1**

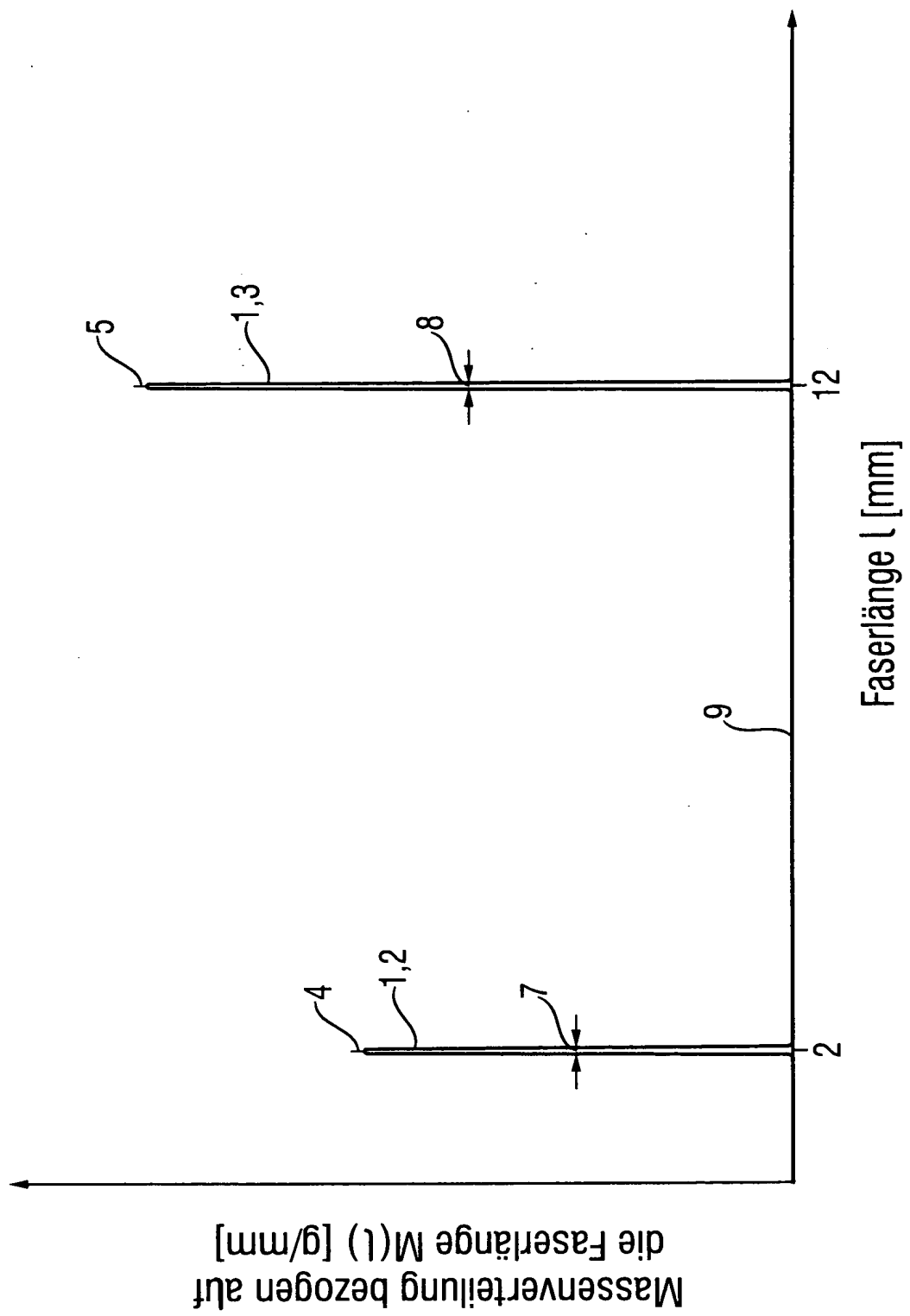
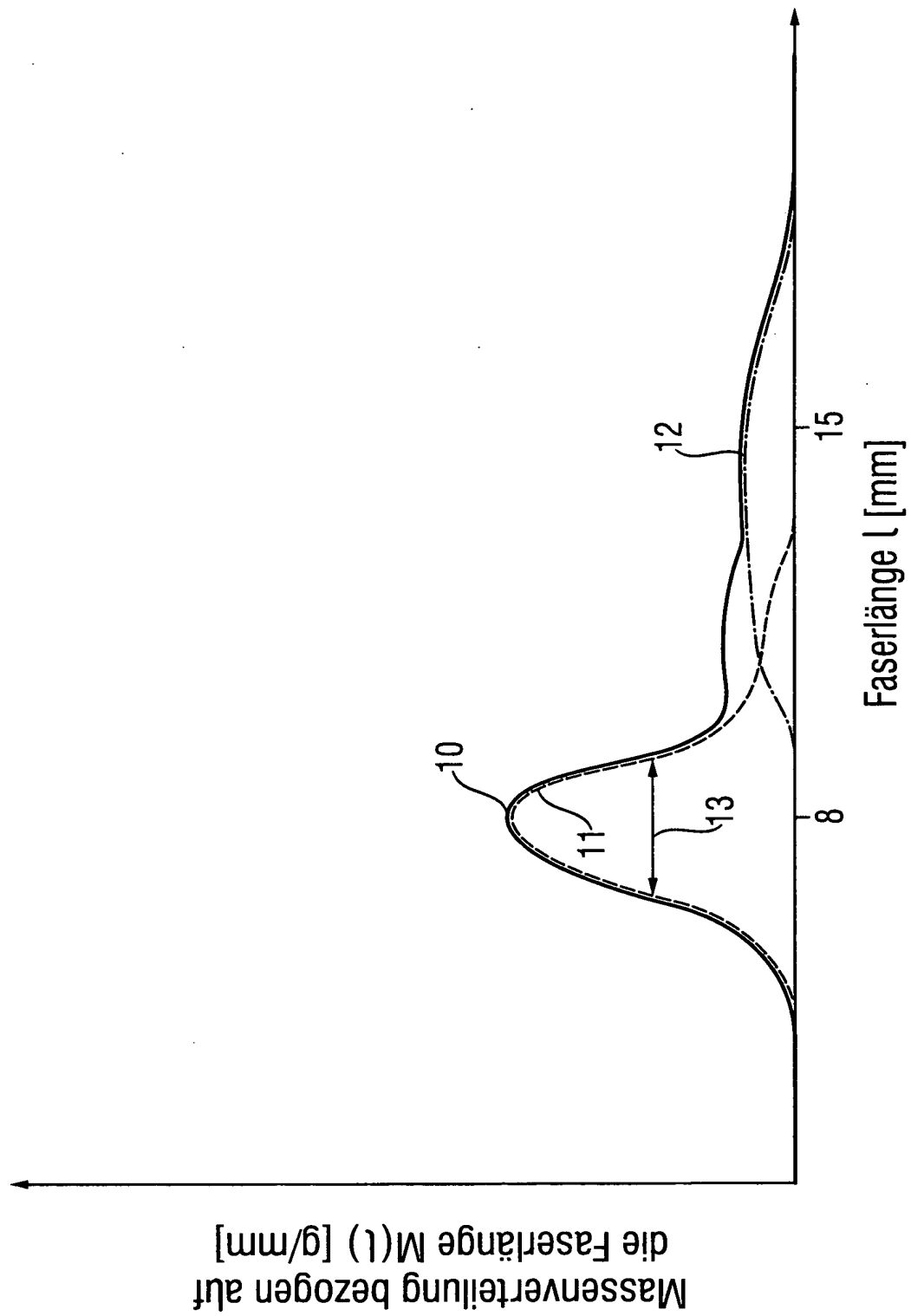
**Fig. 2**

Fig. 3



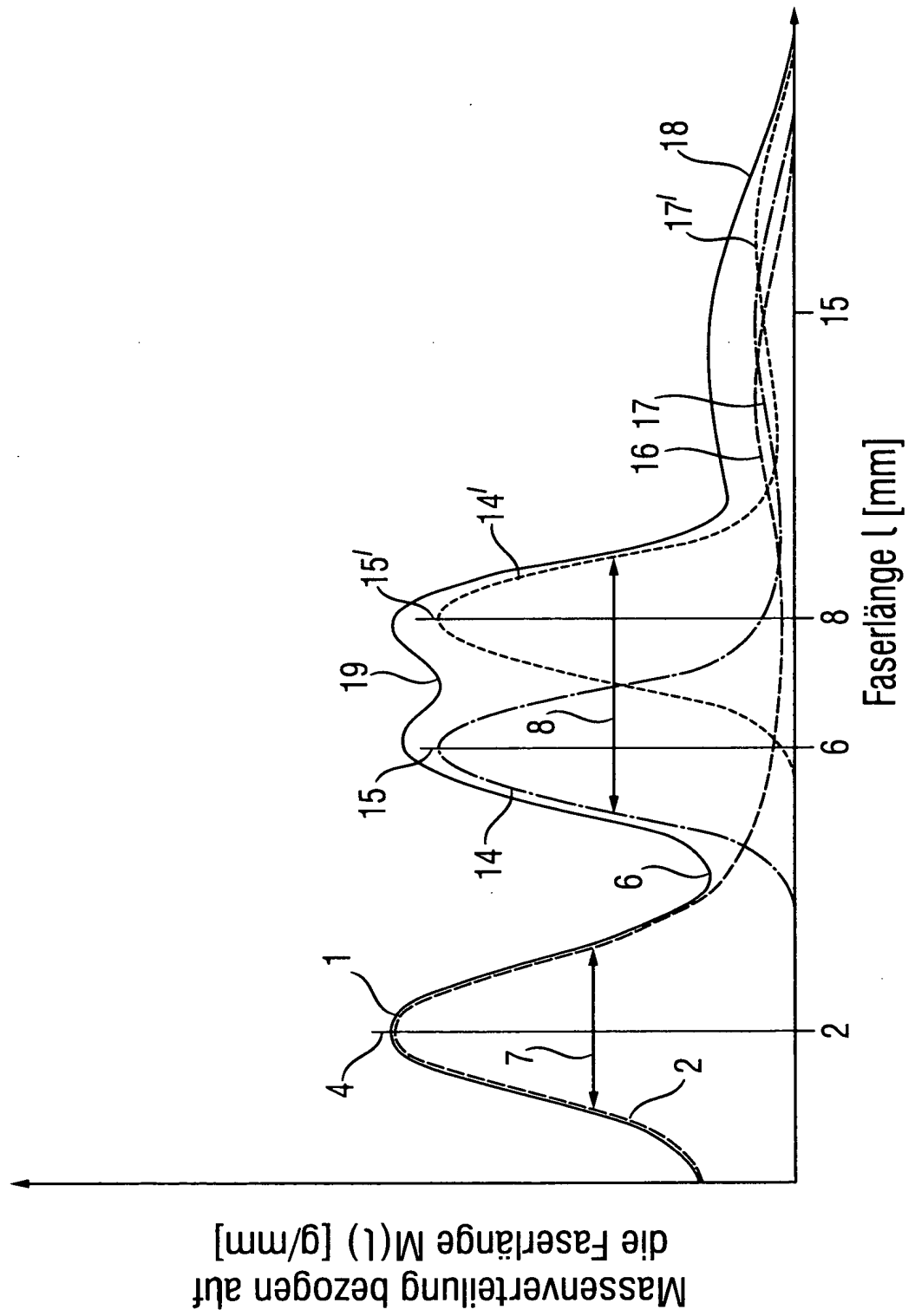
**Fig. 4**

Fig. 5

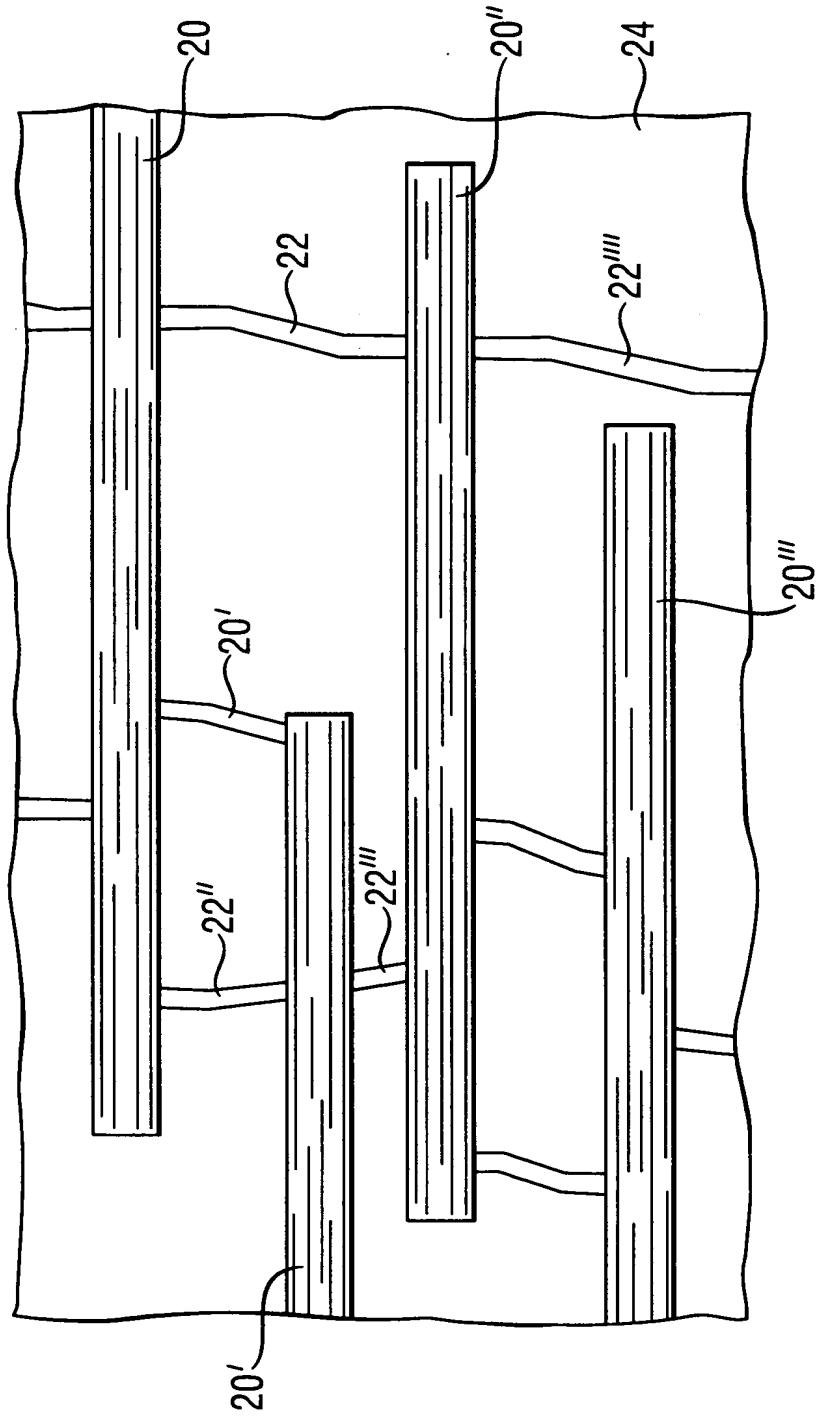


Fig. 6

